

PUB-NO: EP000937755A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 937755 A1

TITLE: Precipitated silica granules

PUBN-DATE: August 25, 1999

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SIRAY, MUSTAFA DR	DE
MEIER, KARL	DE
OELMUELLER, ROLF	DE
NAGEL, WERNER DR	DE
MUELLER, ASTRID	DE

INT-CL (IPC): C09C001/30, C01B033/193 , A61K009/14 , A61K031/14

EUR-CL (EPC): C01B033/193 ; C09C001/30

ABSTRACT:

CHG DATE=19991202 STATUS=O> Low-dusting precipitated silica granules have the following dusting parameters (measured with a Cassella dust meter): maximum ≤ 5.0 wt.%; dust number (maximum plus value after 30 seconds) ≤ 10.0 wt.%; settling time to 5% dust ≤ 5 seconds; settling time to 2% dust ≤ 50 seconds. An Independent claim is also included for the production of granules as above by adjusting a suspension of precipitated silica to a pH of 2-3.9 and spray drying the suspension.

DERWENT-ACC-NO: 1999-460738

DERWENT-WEEK: 200118

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low-dusting precipitated silica granules
useful as adsorbents for liquid active agents, especially
vitamins or choline chloride solutions

INVENTOR: MEIER, K; MUELLER, A ; NAGEL, W ; OELMUELLER, R ; SIRAY, M

PRIORITY-DATA: 1998DE-1007700 (February 24, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>EP 937755 A1</u>	August 25, 1999	G
031 C09C 001/30		
BR 9900799 A	March 13, 2001	N/A
000 C01B 033/18		
DE 19807700 A1	August 26, 1999	N/A
000 C01B 033/18		
CN 1233586 A	November 3, 1999	N/A
000 C01B 033/18		

INT-CL (IPC): A61K009/14, A61K031/14, A61K031/195, A61K047/04, C01B033/18, C01B033/193, C09C001/30

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 937755A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Low-dusting precipitated silica granules have the following dusting parameters (measured with a Cassella dust meter): maximum at most 5.0 wt.%; dust number (maximum plus value after 30 seconds) at most 10.0 wt.%; settling time to 5% dust at most 5 seconds; settling time to 2% dust at most 50 seconds.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the production of granules as above by adjusting a suspension of precipitated silica

to a pH
of 2-3.9 and spray drying the suspension.

ACTIVITY - None given.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - The granules are useful as adsorbents for liquid active agents, especially vitamins (e.g. vitamin E) or choline chloride solutions.

ADVANTAGE - The granules are low-dusting and have a high absorption capacity
for choline chloride solutions.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 937 755 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.08.1999 Patentblatt 1999/34

(51) Int. Cl.⁶: C09C 1/30, C01B 33/193,
A61K 9/14, A61K 31/14

(21) Anmeldenummer: 99103462.0

(22) Anmeldetag: 23.02.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.02.1998 DE 19807700

(71) Anmelder:

Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Siray, Mustafa, Dr.
53127 Bonn (DE)
- Meier, Karl
53347 Alfter (DE)
- Oelmüller, Rolf
53454 Hanau (DE)
- Nagel, Werner, Dr.
63755 Alzenau (DE)
- Müller, Astrid
63776 Mömbris (DE)

(54) Fällungskieselsäuregranulate

(57) Fällungskieselsäuregranulate mit den Staubkennzahlen:

Staubmaximum \leq 5,0 Gew.-%

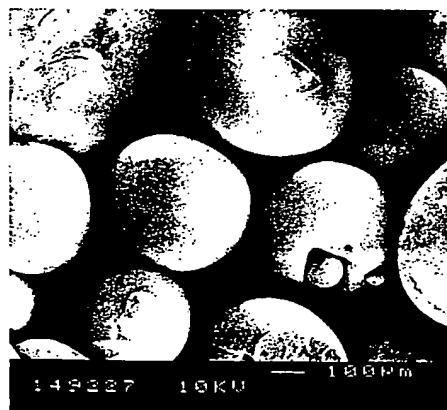
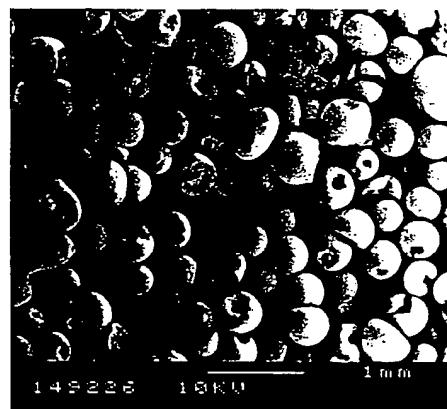
Staubzahl \leq 10,0 Gew.-%

Absinkzahl bis 5 % \leq 5 sek.

Absinkzahl bis 2 % \leq 50 sek.

werden hergestellt, indem man eine FällungskieselsäureSuspension auf einen pH-Wert von 2 bis 3,9 einstellt und sprühtrocknet. Sie werden zur Adsorption von flüssigen Wirkstoffen, wie zum Beispiel Cholinchloridlösung und Vitamin E, verwendet.

Figur 4



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäuregranulate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5 [0002] Es ist bekannt, Fällungskieselsäuregranulate mit Hilfe eines Düsenzerstäubers oder eines Zerstäubers für zwei Stoffe herzustellen, indem man dabei eine Fällungskieselsäuresuspension mit einem pH-Wert von mindestens 4 und einem Feststoffgehalt über 18 Gew.-% einsetzt (EP-B 0 018 866).

[0003] Die bekannten Fällungskieselsäuregranulate, die als Verstärkerfüllstoff für Elastomere vorgesehen sind, haben den Nachteil, daß sie einen hohen Abrieb und dadurch bedingt einen unerwünscht hohen Staubanteil aufweisen. Sie sind aus diesem Grunde für andere Anwendungen, bei denen auf Staubfreiheit Wert gelegt wird, nicht besonders gut geeignet sind.

[0004] Weiterhin sind die bekannten Fällungskieselsäuregranulate nicht als Trägerkieselsäure für Cholinchloridlösung geeignet, wenn Wirkstoffadsorbate mit einem Gehalt an Wirkstoff von ≥ 50 Gew.-% hergestellt werden sollen.

[0005] Es besteht somit die Aufgabe, Fällungskieselsäuregranulate mit einem niedrigen Staubgehalt sowie guter Aufnahmekapazität für Cholinchloridlösung herzustellen.

15 [0006] Gegenstand der Erfindung sind Fällungskieselsäuregranulate, welche durch die folgende Staubkennzahlen gekennzeichnet sind:

Staubmaximum $\leq 5,0$ Gew.-%

Staubzahl $\leq 10,0$ Gew.-%

20 Absinkzahl bis 5 % ≤ 5 sek.

Absinkzahl bis 2 % ≤ 50 sek.

[0007] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können hergestellt werden, indem man eine Fällungskieselsäuresuspension auf einen pH-Wert von 2 bis 3,9 einstellt und sprühtrocknet. Die Sprühtrocknung kann mittels einer Einstoff-Düse in einem Düsenturm oder mittels der FSD-Technologie durchgeführt werden. Die Fällungskieselsäuresuspension kann einen Feststoffgehalt von 17 bis 19,5 Gew.-% aufweisen.

25 [0008] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können zur Adsorption von flüssigen Wirkstoffen, insbesondere von Vitaminen, wie zum Beispiel Vitamin-E-Acetaten, sowie zur Adsorption von Cholinchloridlösung eingesetzt werden.

30 **Produkt A**

[0009] In einer Ausführungsform der Erfindung können die Fällungskieselsäuregranulate durch die folgenden Staubkennzahlen gekennzeichnet sein:

35 Staubmaximum $\leq 1,0$ Gew.-%

Staubzahl $\leq 2,0$ Gew.-%

Absinkzahl bis 5 % $\leq 1,0$ sek.

Absinkzahl bis 2 % $\leq 2,0$ sek.

40 [0010] Diese Fällungskieselsäuregranulate können weiterhin durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet sein:

Stampfdichte	g/l	263 - 278
BET-Oberfläche	m ² /g	199 - 203
CTAB-Oberfläche	m ² /g	178 - 180
DBP-Zahl	g/100 g	220 - 320
Mittlere Teilchengröße d ₅₀	μm	314 - 480
pH-Wert		4,9 - 5,2

55 [0011] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können zusätzlich die folgende physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Leitfähigkeit: 200 bis 1.200 μ S
 Feuchte: 3 bis 8 %
 Alpine-Siebrückstand (63 μ m): \leq 100 %

5 REM(= Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen gemäß Figur 1
 [0012] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können hergestellt werden, indem man zuerst auf bekanntem Wege gemäß DE-A 14 67 019 die Fällungskieselsäure ausfällt und filtriert. Die Weiterverarbeitung des Fällungskieselsäurefilterkuchens zur Herstellung der versprühbaren Fällungskieselsäuresuspension kann gemäß DE-B 24 47 613 erfolgen.

10 [0013] In einer bevorzugten Ausführungsform kann dabei in der Fällungskieselsäuresuspension ein pH-Wert von 2,0 bis 3,9 eingestellt werden.
 [0014] Diese Fällungskieselsäuresuspension kann mittels einer Einstoff-Düse in einem Düsenturm zu den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulaten sprühgetrocknet werden.
 [0015] Die Einstoff-Düse sowie der Düsenturm sind bekannte Vorrichtungen zum Versprühen von Feststoff enthaltenden Suspensionen. Sie werden beschrieben in K. Masters, Spray Drying Handbook, Third Edition, Verlag George Godwin Limited, London / John Wiley and Sons, New York (1979), Seiten 208 bis 231.

15 [0016] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Fällungskieselsäuresuspension zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate mittels der FSD-Technologie versprührt werden.
 [0017] Die FSD-Trocknungs- bzw. Granulationstechnologie wurde im Jahre 1980 von der Firma NIRO in Kopenhagen entwickelt. Bei diesem Verfahren handelt es sich im Prinzip um eine Kombination zwischen Sprühtrocknung und Fließbettrocknung.
 [0018] Die in einem Gasbrenner erzeugte Trocknungsluft tritt zentral durch die Turmdecke ein und verlässt die Trockenkammer ebenfalls durch die Turmdecke in einen Zyklon oder Entstaubungsfilter. Die Sprühtrocknungskammer besteht aus einer schwach konischen Decke, einem kurzen Zylinder und einem schlanken Konus mit integriertem stationärem Fließbett am Konusboden.

20 [0019] Das sprühzutrocknende Produkt wird in der Regel über eine oder mehrere Druckdüsen zerstäubt und dabei im Gleichstrom zur Trocknungsluft abwärts geführt. Der Flüssigkeitszerstäuber ist zentral im Deckenluftverteiler untergebracht. Die kräftige Fluidisierung im Fließbett und die Rezirkulation der durch die Abluft mitgerissenen Feinpartikel in der Trockenkammer bewirken, daß die Sprühtrocknung in einer turbulenten Pulverwolke stattfindet. Gleichzeitig wird der im Entstaubungsfilter abgeschiedene Feinein Teil pneumatisch unmittelbar in die Zerstäubungswolke der Druckdüse zurückgeführt. Die Erzielung der notwendigen Restfeuchte sowie die Partikelverteilung werden durch die Betriebsweise des Flüssigkeitszerstäubers sowie des integrierten Fließbettes bzw. weiterer nachgeschalteter Vibrationsfließbette bestimmt. Der Agglomerationsgrad, und damit die Partikelgrößenverteilung, kann durch verschiedene Betriebsparameter in einem relativ weiten Bereich beeinflußt werden.

25 [0020] Ein Produkt dieses Verfahrens ist in Figur 5 mittels REM(= Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahme dargestellt.

Produkt B

40 [0021] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Fällungskieselsäuregranulate durch die folgenden Staubkennzahlen gekennzeichnet sein:

Staubmaximum \leq 5,0 Gew.-%
 Staubzahl \leq 10,0 Gew.-%
 Absinkzahl bis 5 % \leq 5 sek.
 45 Absinkzahl bis 2 % \leq 50 sek.

[0022] Diese Fällungskieselsäuregranulate können weiterhin durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet sein:

50

55

Stampfdichte	g/l	204 - 208
BET-Oberfläche	m^2/g	423 - 430
CTAB-Oberfläche	m^2/g	337 - 340
DBP-Zahl	g/100 g	220 - 320

(fortgesetzt)

Mittlere Teilchengröße d_{50}	µm	332 - 400
pH-Wert		3,8 - 4,0

5 [0023] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können zusätzlich die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

10 Leitfähigkeit: 200 bis 1.200 µS
 Feuchte: 3 bis 8 %
 Alpine-Siebrückstand (63 µm): ≤ 100 %

REM(= Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen gemäß Figur 3

15 [0024] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können hergestellt werden, indem man zuerst auf bekanntem Wege gemäß DE-A 31 44 299 die Fällungskieselsäure ausfällt und filtriert. Die Weiterverarbeitung des Fällungskieselsäurefilterkuchens zur Herstellung der versprühbaren Fällungskieselsäuresuspension kann gemäß DE-B 24 47 613 erfolgen.

20 [0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann dabei in der Fällungskieselsäuresuspension ein pH-Wert von 2,0 bis 3,9 eingestellt werden. Diese Fällungskieselsäuresuspension kann mittels einer Einstoff-Düse in einem Düsenturm zu den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulaten sprühgetrocknet werden.

Produkt C

25 [0026] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Fällungskieselsäuregranulate durch die folgenden Staubkennzahlen gekennzeichnet sein:

30 Staubmaximum ≤ 5,0 Gew.-%
 Staubzahl ≤ 10,0 Gew.-%
 Absinkzahl bis 5 % ≤ 5 sek.
 Absinkzahl bis 2 % ≤ 50 sek.

35 [0027] Diese Fällungskieselsäuregranulate können weiterhin durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet sein:

Stampfgewicht	g/l	278 - 294
BET-Oberfläche	m ² /g	180 - 190
CTAB-Oberfläche	m ² /g	168 - 171
DBP-Zahl	g/100 g	220 - 320
Mittlere Teilchengröße d_{50}	µm	306 - 321
pH-Wert		4,0 - 4,1

40 [0028] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können zusätzlich die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

45 Leitfähigkeit: 200 bis 1.200 µS
 Feuchte: 3 bis 8 Gew.-%
 Alpine-Siebrückstand (63 µm): ≤ 100 %

50 REM(= Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen gemäß Figur 4

55 [0029] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate können hergestellt werden, indem man zuerst auf bekanntem Wege gemäß DE-A 31 44 299 die Fällungskieselsäure ausfällt und filtriert. Die Weiterverarbeitung des Fällungskieselsäurefilterkuchens zur Herstellung der versprühbaren Fällungskieselsäuresuspension kann gemäß DE-B 24 47 613 erfolgen.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann dabei in der Fällungskieselsäuresuspension ein pH-Wert von 2,0 bis 3,9 eingestellt werden. Diese Fällungskieselsäuresuspension kann mittels einer Einstoff-Düse in einem Düsenturm zu den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulaten sprühgetrocknet werden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate weisen vorteilhafterweise gegenüber bekannten Fällungskieselsäuregranulaten einen deutlich niedrigeren Staubgehalt auf. Sie können daher besonders gut für Zwecke, die eine niedrigere staubbelastigung erfordern, verwendet werden. Sie weisen zusätzlich eine gute Adsorptionskapazität für Wirkstoffe, wie zum Beispiel Cholinchloridlösung, und Vitamine, wie Vitamin-E-Aacetat, auf.

Beispiel 1

10 Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate (Produkt A)

[0032] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß DE-A 14 67 019, Beispiel 1.

15 [0033] Es wird dabei wie folgt vorgegangen:

[0034] In einem 80 l fassenden Behälter werden 11,5 l Wasser von 80 °C vorgelegt und bis zu einem pH-Wert von 10 mit einer verdünnten Wasserglaslösung versetzt. Dann werden bei 86 °C innerhalb von 100 Minuten gleichzeitig eine Natriumsilikatlösung vom spezifischen Gewicht 1,063 und eine Schwefelsäurelösung mit 90 g H₂SO₄/l in die Vorlage eingespeist. Die Zulaufgeschwindigkeit der Säure beträgt etwa 1/3 bis 1/4 von derjenigen der Alkalisilikatlösung. Es wird ein pH-Wert zwischen etwa 10 und 11,5 eingehalten. Die Zugabe dauert etwa 100 Minuten. Die Viskosität steigt dabei von 2,2 Einheiten auf 11,5 Einheiten an. Danach fällt sie auf 3,8 Einheiten ab. Die Zugabe der Säure und des Wasserglases wird während einer Zeit von etwa 100 Minuten unter Einhaltung des genannten pH-Bereiches fortgesetzt. Die Fällösung enthält etwa 50 g SiO₂/l. Sie wird sodann auf einen pH-Wert von 7 und anschließend auf einen solchen von 2,5 angesäuert.

25 [0035] Die erhaltene Fällungskieselsäure wird abfiltriert. Der Fällungskieselsäurefilterkuchen wird gewaschen und gemäß Beispiel 1 der DE-C 24 47 613 in eine Fällungskieselsäuresuspension überführt. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

[0036] 260 kg/min Fällungskieselsäurefilterkuchen mit einem Wassergehalt von 82 % werden mittels der Doppelschnecke bei 295 Upm durch den verengten Austrag zur Erhöhung des Knet/Misch-Effektes gleichzeitig mit 0,6 l/min verdünnter, wässriger 30 %iger Schwefelsäure aus der Leitung in den 1,5 m³ fassenden Dissolverbehälter eingetragen. Dabei wird die Konzentration an Säure so gehalten, daß die Fällungskieselsäuresuspension einen pH-Wert von 3 hat. Der Dissolverbehälter hat einen Durchmesser von 1,2 m, eine Höhe von 1,5 m und ist zylinderförmig angeordnet. Der Dissolver, der ein Doppelscheiben-Dissolver ist, hat einen Durchmesser der beiden Scheiben von 0,4 m und wird durch den Elektromotor, welcher eine Leistung von 36,7 kw (50 PS) bringt, angetrieben. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der beiden Scheiben beträgt 21 m/sec (1000 Upm). Über die Tauchsonden wird die Füllhöhe zwischen 0,8 und 1,20 m gehalten, so daß sich pro Eintrag von 1 kg Fällungskieselsäurefilterkuchen 1,5 kg Fällungskieselsäuresuspension in dem Dissolverbehälter befinden. Aus der Zone höchster Turbulenz wird mittels des Siebkörbes die Fällungskieselsäuresuspension abgezogen. Ein Teil dieser Fällungskieselsäuresuspension wird über die Leitung und die Pumpe wieder rezykliert, um den Grit- und Knötchenanteil weiter zu senken.

35 [0037] Die Fällungskieselsäuresuspension weist einen pH-Wert von 3,2 auf. Der Feststoffgehalt beträgt 19,0 Gew.-%.
[0038] Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschließend sprühgetrocknet, wobei eine Einstoff-Düse (Düsenturm) verwendet wird.

[0039] Die Sprühgetrocknungsbedingungen sowie die physikalischchemischen Daten des erhaltenen Fällungskieselsäuregranulates sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

45

50

55

Tabelle 1

A. Trocknungsbedingungen						
Versuchsnummer		3	6	7	8	9
Produktbezeichnung		Produkt A				
Düsendruck	[bar]	8	12	12	12	12
Prozeßluftmenge	[kg/h]	654	654	512	509	509
Eintrittstemperatur	[°C]	384	394	464	428	399
Austrittstemperatur	[°C]	175	171	159	159	151
Dichte Suspension	[g/ml]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Suspensionstemperatur	[°C]	20	20	20	20	20
Feststoffgehalt	[%]	19	19	19	19	19
Viskosität	[mPa·s]	75	75	75	75	75
B. Physikalisch-chemische Eigenschaften						
Produktfeuchte	[%]	61	23	23	33	43
Korngrößenverteilung						
D[v, 0,5]	[µm]	480	314	380	349	387
D[v, 0,9]	[µm]	907	467	485	478	484
D[v, 0,1]	[µm]	305	209	235	232	265
N ₂ -Oberfläche	[m ² /g]	200	201	199	203	199
CTAB-Oberfläche	[m ² /g]	180	178	179	180	178
pH-Wert		5	4,9	5,1	5,2	5
Leitfähigkeit	[µS]	600	510	630	605	580
Feuchte	[%]	4,1	5,1	4,2	3,8	4,2
Stampfgewicht	[g/l]	278	263	263	270	278
DBP-Aufnahme	[g/100g]	217	250	247	241	233
Alpine SR > 500 µm	[%]	22,9	0,3	0,6	0,5	0,4
Alpine SR > 355 µm	[%]	69,7	-	27,7	31,5	30
Alpine SR > 250 µm	[%]	93,8	74	81,2	81,2	84,5
Alpine SR > 180 µm	[%]	98	92	96	93,8	95,8
Alpine SR > 63 µm	[%]	100	99	100	100	100
Alpine SR > 45 µm	[%]	100	100	100	100	100

Beispiel 2

50 Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate
(Produkt B)

55 [0040] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß DE-A 31 44 299, Beispiel 5. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

[0041] In einem 75 m³-Holzbottich, der als Fällbehälter dient und der mit einem MIG-Balkenführwerk und einer Ekato-Scherturbine ausgerüstet ist, werden 60 m³ Wasser mit einer Temperatur von 40 °C vorgelegt. In diese Vorlage fließen gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 9,8 m³/h handelsübliches Wasserglas (SiO₂ 26,8 Gew.-% Na₂O : 8,0 Gew.-

%, Modul = 3,35) und konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) mit einer Geschwindigkeit von 0,98 m³/h ein. Dabei wird die Säure über die Turbine zugesetzt, die mit Fällungsbeginn in Betrieb gesetzt wird. Während dieser Zugabe wird der pH-Wert der Fällvorlage bei 6,0 gehalten. Nach der 13. Fällminute - d.h., bei sich abzeichnendem Viskositätsanstieg - wird die Zugabe von Wasserglas und Säure für die Dauer von 90 Minuten lang unterbrochen. Während dieser Unterbrechungsphase wird weiter mit der Ekatoturbine geschert. Ab der 103. Minute wird die Zugabe von Wasserglas unter Einhalten der obengenannten Zugabegeschwindigkeiten und des pH-Wertes bis zur 146. Minute fortgesetzt. Der Feststoffgehalt der Fällungssuspension liegt dann bei 46 g/l. Die Temperatur kann je nach äußeren Temperaturbedingungen einen Wert von 42 - 49 °C angenommen haben. Der End-pH-Wert liegt bei 6,0. Insgesamt werden 9,1 m³ Wasserglas und 0,91 m³ Schwefelsäure umgesetzt. Die Suspension wird in einem Zwischenbehälter vor dem Abpressen 17 Stunden lang gealtert. Im Anschluß an diese Alterungsphase wird die Suspension mittels 4 Filterpressen filtriert. Dabei beträgt die Füllzeit bei einem Enddruck von 3,3 bar 1 Stunde. Nach einer sehr kurzen Waschzeit von nur 1,5 Stunden stellt sich ein Leitfähigkeitswert des abfließenden Filtrats von 1050 µS ein, nach 4 Stunden Waschzeit ein solcher von 280 µS.

[0042] Der Feststoffgehalt des erhaltenen Filterkuchens liegt bei 16,5 - 17 Gew.-%.

[0043] Der gewaschene Fällungskieselsäurefilterkuchen wird gemäß Beispiel 1 der DE-C 24 47 613 in eine Fällungskieselsäuresuspension überführt. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

[0044] 260 kg/min Fällungskieselsäurefilterkuchen mit einem Wassergehalt von 82 % werden mittels der Doppelschnecke bei 295 Upm durch den verengten Austrag zur Erhöhung des Knet/Misch-Effektes gleichzeitig mit 0,6 l/min verdünnter, wäßriger 30 %iger Schwefelsäure aus der Leitung in den 1,5 m³ fassenden Dissolverbehälter eingetragen.

[0045] Dabei wird die Konzentration an Säure so gehalten, daß die Fällungskieselsäuresuspension einen pH-Wert von 3 hat. Der Dissolverbehälter hat einen Durchmesser von 1,2 m, eine Höhe von 1,5 m und ist zylinderförmig angeordnet. Der Dissolver, der ein Doppelscheiben-Dissolver ist, hat einen Durchmesser der beiden Scheiben von 0,4 m und wird durch den Elektromotor, welcher eine Leistung von 36,7 kw (50 PS) bringt, angetrieben. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der beiden Scheiben beträgt 21 m/sec (1000 Upm). Über die Tauchsonden wird die Füllhöhe zwischen 0,8 und 1,20 m gehalten, so daß sich pro Eintrag von 1 kg Fällungskieselsäurefilterkuchen 1,5 kg Fällungskieselsäuresuspension in dem Dissolverbehälter befinden. Aus der Zone höchster Turbulenz wird mittels des Siebkörbes die Fällungskieselsäuresuspension abgezogen. Ein Teil dieser Fällungskieselsäuresuspension wird über die Leitung und die Pumpe wieder rezykliert, um den Grit- und Knötchenanteil weiter zu senken.

[0046] Die Fällungskieselsäuresuspension weist einen pH-Wert von 2,9 auf. Der Feststoffgehalt beträgt 17,5 Gew.-%.

[0047] Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschließend sprühgetrocknet, wobei eine Einstoff-Düse (Düsenturm) verwendet wird.

[0048] Die Sprühgetrocknungsbedingungen sowie die physikalischchemischen Daten des erhaltenen Fällungskieselsäuregranulates sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

35

40

45

50

55

Tabelle 2

A. Trocknungsbedingungen			
Versuchsnummer		17	18
Produktbezeichnung		Produkt B	Produkt B
Düsendruck	[bar]	14	14
Prozeßluftmenge	[kg/h]	512	519
Eintrittstemperatur	[°C]	446	407
Austrittstemperatur	[°C]	160	151
Dichte Suspension	[g/ml]	1,1	1,1
Suspensionstemperatur	[°C]	20	20
Feststoffgehalt	[%]	17,5	17,5
Viskosität	[mPa*s]	75	75
B. Physikalisch-chemische Eigenschaften			
Produktfeuchte	[%]	10	39
Korngrößenverteilung			
D[v, 0,5]	[µm]	332	400
D[v, 0,9]	[µm]	467	488
D[v, 0,1]	[µm]	223	261
N ₂ -Oberfläche	[m ² /g]	430	423
CTAB-Oberfläche	[m ² /g]	340	337
pH-Wert		4	3,8
Leitfähigkeit	[µS]	680	660
Feuchte	[%]	4,5	4,4
Stampfgewicht	[g/l]	204	208
DBP-Aufnahme	[g/100g]	297	282
Alpine SR > 500 µm	[%]	0,2	0,5
Alpine SR > 355 µm	[%]	17,6	30,3
Alpine SR > 250 µm	[%]	78,4	85
Alpine SR > 180 µm	[%]	95,7	97,4
Alpine SR > 63 µm	[%]	100	100
Alpine SR > 45 µm	[%]	100	100

Beispiel 3Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate
(Produkt C)

[0048] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß DE-A 195 26 476, Beispiel 2. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

[0049] In einem 75 m³ Behälter werden 1.725 kg Natriumsilikatlösung (8,90 Gew.-% Na₂O; 27,73 Gew.-% SiO₂ mit Modul SiO₂ : Na₂O = 3,22) und 56,8 m³ heißes Wasser gemischt und auf 93 °C eingestellt. Die Alkalizahl der Vorlage (Verbrauch von 1n HCl pro 100 ml Vorlagelösung gegen Phenolphthalein) liegt bei 7,0.

[0050] Während der folgenden 90 Minuten werden gleichzeitig unter Rühren und unter Konstanthalten der Alkalizahl bei 7 16.076 kg Natriumsilikatlösung (8,90 Gew.-% Na₂O und 27,73 Gew.-% SiO₂; Modul SiO₂ : Na₂O = 3,22; Temperatur 57 °C) und 2168 kg 94 %iger Schwefelsäure bei 91 - 93 °C in die Vorlage gegeben. Anschließend wird die Zufuhr an Natriumsilikatlösung gestoppt. Die Zufuhr der 94%igen Schwefelsäure wird innerhalb von 30 Minuten unter weiterem Rühren fortgesetzt, bis der pH-Wert der Fällungssuspension sich auf 3,0 eingestellt hat. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Fällungskieselsäuresuspension liegt bei 72 g/l. Die Suspension wird mit 38.000 Liter Wasser verdünnt, und die Fällungskieselsäure mittels einer Filterpresse abgetrennt und mit Wasser ausgewaschen.

[0051] Der gewaschene Fällungskieselsäurefilterkuchen wird gemäß Beispiel 1 der DE-C 24 47 613 in eine Fällungskieselsäuresuspension überführt. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

[0052] 260 kg/min Fällungskieselsäurefilterkuchen mit einem Wassergehalt von 82 % werden mittels der Doppelschnecke bei 295 Upm durch den verengten Austrag zur Erhöhung des Knet/Misch-Effektes gleichzeitig mit 0,6 l/min verdünnter, wässriger 30 %iger Schwefelsäure aus der Leitung in den 1,5 m³ fassenden Dissolverbehälter eingetragen. Dabei wird die Konzentration an Säure so gehalten, daß die Fällungskieselsäuresuspension einen pH-Wert von 3 hat. Der Dissolverbehälter hat einen Durchmesser von 1,2 m, eine Höhe von 1,5 m und ist zylinderförmig angeordnet. Der Dissolver, der ein Doppelscheiben-Dissolver ist, hat einen Durchmesser der beiden Scheiben von 0,4 m und wird durch den Elektromotor, welcher eine Leistung von 36,7 kw (50 PS) bringt, angetrieben. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der beiden Scheiben beträgt 21 m/sec (1000 Upm). Über die Tauchsonden wird die Füllhöhe zwischen 0,8 und 1,20 m gehalten, so daß sich pro Eintrag von 1 kg Fällungskieselsäurefilterkuchen 1,5 kg Fällungskieselsäuresuspension in dem Dissolverbehälter befinden. Aus der Zone höchster Turbulenz wird mittels des Siebkörbes die Fällungskieselsäuresuspension abgezogen. Ein Teil dieser Fällungskieselsäuresuspension wird über die Leitung und die Pumpe wieder rezykliert, um den Grit- und Knötchenanteil weiter zu senken.

[0053] Die Fällungskieselsäuresuspension weist einen pH-Wert von 2,8 auf. Der Feststoffgehalt beträgt 19 Gew.-%.

[0054] Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschließend sprühgetrocknet, wobei eine Einstoff-Düse (Düsenturm) verwendet wird.

[0055] Die Sprühgetrocknungsbedingungen sowie die physikalisch-chemischen Daten des erhaltenen Fällungskieselsäuregranulates sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

A. Trocknungsbedingungen					
Versuchsnummer		16	13	14	
5	Produktbezeichnung	Produkt C	Produkt C	Produkt C	
10	Düsendruck	[bar]	13	15	16
15	Prozeßluftmenge	[kg/h]	509	522	509
20	Eintrittstemperatur	[°C]	384	428	391
25	Austrittstemperatur	[°C]	161	170	159
30	Dichte Suspension	[g/ml]	1,1	1,1	1,1
35	Suspensionstemperatur	[°C]	20	20	20
40	Feststoffgehalt	[%]	19	19	19
45	Viskosität	[mPa*s]	74	74	74
B. Physikalisch-chemische Eigenschaften					
50	Produkthechte	[%]	37	46	29
55	Korngrößenverteilung				
60	D[v, 0,5]	[µm]	306	-	321
65	D[v, 0,9]	[µm]	450	-	462
70	D[v, 0,1]	[µm]	203	-	209
75	N ₂ -Oberfläche	[m ² /g]	190	188	186
80	CTAB-Oberfläche	[m ² /g]	168	170	171
85	pH-Wert		4	4,1	4
90	Leitfähigkeit	[µS]	350	320	350
95	Feuchte	[%]	3,8	3,8	3,9
100	Stampfgewicht	[g/l]	278	294	278
105	DBP-Aufnahme	[g/100g]	222	216	231
110	Alpine SR > 500 µm	[%]	0,1	0,7	0,1
115	Alpine SR > 355 µm	[%]	6,8	16,1	6,8
120	Alpine SR > 250 µm	[%]	64,5	68,1	56,4
125	Alpine SR > 180 µm	[%]	86,3	88,8	86
130	Alpine SR > 63 µm	[%]	100	100	99,1
135	Alpine SR > 45 µm	[%]	100	100	100

Beispiel 4

50

(FSD-Technologie)

[0056] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß DE-A 14 67 019, Beispiel 1. Dabei wird im einzelnen so vorgegangen, wie es in Beispiel 1 dieser Anmeldung beschrieben wird.

[0057] Die erhaltene Fällungskieselsäure wird abfiltriert. Der Fällungskieselsäurefilterkuchen wird gewaschen und gemäß Beispiel 1 der DE-C 24 47 613 in eine Fällungskieselsäuresuspension überführt. Dabei wird im einzelnen so vorgegangen, wie es in Beispiel 1 dieser Anmeldung beschrieben wird.

[0058] Die Fällungskieselsäuresuspension weist einen Feststoffgehalt von 19,2 Gew.-% und einen pH-Wert von 3,2

auf.

[0059] Es werden drei Trocknungsversuche in der FSD-Anlage mit der Fällungskieselsäuresuspension durchgeführt. Die Fällungskieselsäuresuspension wird dabei in den verschiedenen Versuchen über drei unterschiedliche Düsengrößen zerstaubt. Dieser Betriebsparameter hat in Verbindung mit der eingesetzten Düsengeometrie die größten Einflüsse auf die Partikelgrößenverteilung.

[0060] Die zum Einsatz gebrachte Suspension wird vor Trocknungsbeginn über ein Schwingsieb mit 0,5 mm Maschenweite filtriert, um eine Verstopfung der Druckdüse durch gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen während der Versuchsdurchführung zu verhindern. Die Betriebsparameter sind in der Tabelle 5 aufgeführt:

10

Tabelle 5

Versuchsbezeichnung		FSD 1	FSD 2	FSD 3
DruckdüseTyp		SDX 1,6 SB	SDX 1,4 SB	SDX 1,5 SB
Düsendurchmesser	mm	1,6	1,4	1,5
Zerstäubungsdruck	bar	16,2 - 17,2	16,2 - 17,2	13,3
Suspensionsmenge	l/h	156	156	153
Eintrittstemperatur	°C	301	300	295
Austrittstemperatur	°C	104	103	108
Eintrittstemperatur Fließbett (integriert)	°C	125	125	158
Differenzdruck Fließbett (integriert)	mmWS	38,5	37,1	43,7
Unterdruck Trockenkammer	mmWS	-20	-15	-22
Differenzdruck Entstaubungsfilter	mmWS	147	198	83

[0061] Von den jeweiligen Durchschnittsproben der erhaltenen Fällungskieselsäuregranulate werden anschließend die chemisch-physikalischen Daten bestimmt. Sie sind in der Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 6

		Produkt A Versuch 1 FSD-Anlage	Produkt A Versuch 3 FSD-Anlage
35	Wassergehalt	%	6,3
36	pH-Wert		4,0
37	Leitfähigkeit	µS	930
38	N ₂ -Oberfläche	m ² /g	-
39	CTAB-Oberfläche	m ² /g	207
40	DBP-Aufnahme	g/100 g	183
41	Stampfdichte	g/l	242
42	Stampfdichte	g/l	270
43	Alpine-SR > 63 µm	%	278
44	Alpine-SR > 180 µm	%	99
45	Alpine-SR > 250 µm	%	100
46	Alpine-SR > 300 µm	%	98
47	Alpine-SR > 500 µm	%	89
48	Alpine-SR > 300 µm	%	89
49	Alpine-SR > 500 µm	%	52
50	Alpine-SR > 500 µm	%	63
51	Alpine-SR > 500 µm	%	6,0 *)
52	Trübung		1,6
53			1,0

*) Diese Fraktion enthielt Wandanbackungen aus der Trockenkammer.

[0062] Die ermittelten Kornverteilungen der mittels FSD-Anlage hergestellten Fällungskieselsäuregranulate sind im

Vergleich zu einer typischen Sipernat 22-Probe in der Figur 2 graphisch dargestellt. Die Grobteiligkeit und Staubfreiheit der untersuchten Fällungskieselsäuregranulat wird am Kurvenverlauf deutlich sichtbar.

[0063] Die FSD-Technologie wird beschrieben in Chem. Ing. Techn. 59 (1987) Nr. 2, Seiten 112 bis 117.

[0064] FSD bedeutet Fluidized Spray Dryer und beschreibt einen Sprühtröckner mit integriertem Fließbetttröckner.

5 [0065] Mit den Fällungskieselsäuregranulaten A, B und C sowie FSD werden Staubmessungen durchgeführt.

[0066] Dabei werden die Zahlen an den Fällungskieselsäuregranulaten A, B und C sowie FSD selbst sowie an den mit Vitamin E-Aacetat sowie mit Cholinchloridlösung beladenen Produkten A, B und C sowie FSD ermittelt.

[0067] Die Ergebnisse der Staubmessungen sind in den Tabellen 7, 8 und 9 aufgeführt.

10 [0068] Die Staubmessungen an den Fällungskieselsäuregranulaten werden mittels der folgenden Methode durchgeführt:

Grundlagen

15 [0069] Verarbeitung und Handhabung von Fällungskieselsäuren verursachen Stäube in verschiedenen Formen (Gesamtstaub, Feinstaub, Feinststaub). Diese Stäube sind je nach Fein- bzw. Feinstanteilen der Fällungskieselsäure unterschiedlich. Die Messung der Staubkurve zeigt das Staubmaximum und das Absinkverhalten der Fällungskieselsäure.

Prüfmittel

20

A. Prüfgeräte:

[0070]

25 Staubmeßgerät „Cassella“, Fa. Hoechst
Schreiber, Fa. ABB
Präzisionswaage
Gewindeaufsatz mit Trichter und Schieber
250 ml Glaspulverflasche

30

Durchführung

[0071] Die Fällungskieselsäuren werden entsprechend ihrer Teilchengröße in folgende Kategorien eingestuft:

35

Fällungskieselsäuren		Teilchengröße, Mittlere [µm]	Bestimmung des Staubverhaltens
A	sehr kleine Teilchengröße	ca. 5,5	von 30 g Einwaage wird die Staubzahl bestimmt und von 15 - 20 g die vollständige Staubkurve aufgenommen
		ca. 4,5	
		ca. 5,5	
B	kleine Teilchengröße	ca. 7	von 30 g Einwaage wird die Staubzahl bestimmt und von 20 g die vollständige Staubkurve aufgenommen
		ca. 8	
		ca. 15	
C	mittlere Teilchengröße	ca. 100	von 30 g Einwaage wird die vollständige Staubkurve aufgenommen
		ca. 135	
		ca. 50	
D	grobe Teilchengröße	ca. 200	von 30 g Einwaage wird die Staubzahl bestimmt und von 20 g bzw. vorzugsweise 45 g die vollständige Staubkurve aufgenommen

[0072] Von den Fällungskieselsäuren A, B und D wird die Staubzahl bei 30 g wie folgt bestimmt:

[0073] 30 g der zu prüfenden Fällungskieselsäure wird in ein 250 ml Schraubglas eingewogen und mittels Trichter

(Gewindeaufsatz) quantitativ in den Gerätetrichter überführt. Nach dem Nullabgleich am Gerät wird der Schreiber mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/min gestartet und die Messung am Startknopf des Staubmeßgerätes begonnen.

[0074] Die Probe wird automatisch mittels Magnetschalter in das Fallrohr überführt. Die Erfassung des Maximumwertes wird nach 3 Sekunden digital ausgewiesen. Nach 30 Sekunden wird ein 2. Wert ermittelt, der zu dem Maximumwert addiert wird. Die Summe ist die Staubzahl, die ebenfalls digital am Gerät ausgewiesen wird.

[0075] Bestimmung der Staubkurve und der Staubzahl:

[0076] Die in der Tabelle angegebene Menge der zu prüfenden Fällungskieselsäure wird in ein 250 ml Schraubglas eingewogen und die Staubzahl wie oben bestimmt. Zudem wird über eine Meßdauer von 5 Minuten das Absinkverhalten verfolgt. Anschließend wird der Versuch beendet und die Schreiberkurve ausgewertet.

Auswertung

[0077] Bei den Fällungskieselsäuren der Kategorie C werden als Meßergebnisse die Meßwerte in % nach 10 Sekunden, 30 Sekunden, 1 Minute und 5 Minuten, das Maximum und die Staubzahl sowie die Absinkzeiten des Staubes bei dem Wert von 5 % und 2 % in Sekunden angegeben.

[0078] Bei den Fällungskieselsäuren der Kategorien A, B und D, bei den die Messungen mit 15, 20 und 45 g respektive durchgeführt wurden, ist eine Umrechnung auf die Vergleichsbasis von 30 g notwendig. Hierzu wird die Staubzahl der Probe bei einer Einwaage von 30 g durch die Staubzahl bei der Einwaage x g dividiert. Der so ermittelte Faktor wird nun für die folgenden Umrechnungen eingesetzt und auf diese Weise das Staubverhalten bei einer 30 g Einwaage berechnet.

$$\text{berechneter Wert bei } 30 \text{ g} = \text{Wert bei } x \text{ g} \cdot \frac{\text{Staubzahl } 30 \text{ g}}{\text{Staubzahl } x \text{ g}}$$

[0079] Bei den Ergebnissen ist stets durch eine Fußnote anzugeben, ob es sich um berechnete oder tatsächlich bestimmte Werte handelt.

Tabelle 7

Staubmessungen Fällungskieselsäuregranulate ohne Belastung				
Fällungskieselsäure	Produkt A Versuch 6, 829	Produkt B Versuch 18, 830	Produkt C Versuch 13, 831	Produkt A, FSD Ver- such 3, 832
Maximum, %	6,6 **	3,5 **	3,2 **	1,2 **
Staubzahl %	10,1 **	5,5 **	4,1 **	2,0 **
Wert bei, %				
10 Sek.	4,6 **	2,7 **	1,8 **	1,0 **
30 Sek.	3,5 **	2,0 **	0,9 **	0,8 **
1 Min.	2,9 **	0,9 **	0,8 **	0,6 **
5 Min.	0,7 **	0,6 **	0,4 **	0,1 **
Absinkzeit bis 5%, Sek.	3	2	2	0
Absinkzeit bis 2%, Sek.	29	32	16	0

(** 45 g Messung auf 30 g berechnet)

[0080] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate (48 Gramm) werden mit 90 %igem Vitamin E-Acetat (52 Gramm) beladen.

[0081] Das Staubverhalten wird nach derselben Methode wie bei den Fällungskieselsäuregranulaten bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Staubmessungen nach der Beladung mit Vitamin E-Acetat ohne Belastung				
Fällungskieselsäure	Produkt A Versuch 6, 829	Produkt B Versuch 18, 830	Produkt C Versuch 13, 831	Produkt A, FSD Ver- such 3, 832
Maximum, %	2,7	4,2	1,6	1,2
Staubzahl %	3,9	5,9	2,1	1,4
Wert bei, %				
10 Sek.	2,1	2,8	0,6	0,6
30 Sek.	1,2	1,7	0,5	0,2
1 Min.	0,8	1,2	0,3	0,2
5 Min.	0,2	0,3	0,1	0
Absinkzeit bis 5%, Sek.	0	0	0	0
Absinkzeit bis 2%, Sek.	12	24	2	0

Tabelle 9

50 %iges Cholinchlorid				
Fällungskieselsäure	Produkt A Versuch 6, 829	Produkt B Versuch 18, 830	Produkt C Versuch 13, 831	Produkt A, FSD Ver- such 3, 832
Stampfdichte, g/l	677	590	634	714
Schüttkegelhöhe, mm	23	11	42	12
Glasauslaufgefäß, Note	2	1	5	1
Zugabe Sipernat D17, %	0,1	/	0,1	/
Schüttkegelhöhe, mm	9	/	11	/
Glasauslaufgefäß, Note	1	/	1	/
Agglomeratanteil, %	1,1	0,6	zu feucht	1,9
maximale Cholin- chloridaufnahme, g/100g	245 *	300 *	205 *	240 *

* Aufgrund der eingestellten Partikelgröße sind die Cholinchloridkonzentrate trotz wachsartigem Aussehen noch sehr gut fließfähig. Aus diesem Grunde sind die Werte der maximalen Cholinchloridaufnahme sehr hoch.

[0082] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate werden mit 75 %iger wässriger Cholinchloridlösung beladen. Die Daten der beladenen Fällungskieselsäuregranulate sind in der Tabelle 9 aufgeführt. Zur Bestimmung der Daten werden die folgenden Methoden verwendet:

Bestimmung der Stampfdichte

Grundlagen

5 [0083] Eine Kenngröße für die Befüllung von Silos ist die Stampfdichte. Sie gibt Auskunft über die maximale Masse eines Gutes, die pro zur Verfügung stehenden Volumeneinheit in das Silo eingefüllt werden kann.

Prüfmittel

10 A. Prüfgeräte

[0084]

15 Meßzylinder 250 ml Fa. Engelsmann, Ludwigshafen
Stampfvolumeter Fa. Engelsmann, Ludwigshafen
Trichter
Kartenblatt
Präzisionswaage

20 Durchführung

[0085] Es wird eine Füllhöhe von $200 \text{ ml} \pm 10 \text{ ml}$ des ungesiebten Materials in einem graduierten 250 ml Meßzylinder eingewogen und anschließend im Stampfvolumeter 1250 Mal gestampft. Nach dem Stampfen wird die Oberfläche im Meßzylinder mit dem Kartenblatt egalisiert und das Volumen abgelesen.

25 Auswertung

[0086]

30 Stampfdichte in $[\text{g/l}] = \frac{\text{Masse} [\text{g}] \times 1000}{\text{Volumen} [\text{ml}]}$

Prüfung der Fließfähigkeit mittels Schüttkegelhöhe

35 Grundlagen

40 [0087] Für die gleichmäßige Entleerung eines Pulversilos und exaktes Dosieren des Pulvers ist ein gutes Fließverhalten des jeweiligen Pulvers Voraussetzung. Ein gutes Beurteilungskriterium für das Fließverhalten ist der Schüttwinkel. Da die Schüttkegelhöhe bei gleichem Basismaß in direkter Abhängigkeit zum Schüttwinkel steht und wesentlich einfacher zu bestimmen ist, wird diese bestimmt. Gut rieselfähige Pulver haben eine niedrige Schüttkegelhöhe.

Prüfmittel

45 A. Prüfgeräte

[0088]

50 Metallsieb (1 mm)
Höhenreißer
Metallvollzylinder, $d = 50 \text{ mm}$, $h = 80 \text{ mm}$
Schaber

Durchführung

55 [0089] Das Drahtsieb wird an dem Stativ in ca. 10 cm Abstand über dem Metallvollzylinder befestigt. Zur Einstellung der endgültigen Höhe des Siebes wird das voraussichtlich schlechteste Pulver langsam auf das Sieb geschüttet und mittels Schaber vorsichtig durch das Sieb passiert. Der Abstand des Siebes von der Schüttkegelspitze des Pulvers wird

auf 2 cm eingestellt. Diese Höhe wird bei allen weiteren Vergleichsprüfungen eingehalten. Ist der Schüttkegel des Pulvers gleichmäßig geformt, so ist die Siebung des Pulvers beendet und die Schüttkegelhöhe wird mit dem Höhenreißer an der Spitze des Kegels abgelesen.

5 Auswertung

[0090] Die Schüttkegelhöhe wird in mm angegeben.

10 Prüfung der Fließfähigkeit mittels Glasauslaufgefäß

15 Grundlagen

[0091] Für die gleichmäßige Entleerung eines Pulversilos und exaktes Dosieren des Pulvers ist ein gutes Fließverhalten (des jeweiligen Pulvers) Voraussetzung. Schlecht rieselfähige Pulver fließen nicht oder nur durch Auslaufgefäß mit sehr großer Auslauföffnung; daher erhalten gut rieselfähige Pulver eine niedrige Benotung.

20 Prüfmittel

25 A. Prüfgeräte

30 [0092]

Meßgefäß 1 = 2,5 mm Durchmesser
Meßgefäß 2 = 5,0 mm Durchmesser
Meßgefäß 3 = 8,0 mm Durchmesser
Meßgefäß 4 = 12,0 mm Durchmesser
Meßgefäß 5 = 18,0 mm Durchmesser

35 Durchführung

30 [0093] Beginnend mit Meßgefäß 5 wird das Auslaufgefäß auf ein Blatt Wägepapier gestellt und mittels eines zweiten, als Trichter dienenden, Wägepapiers bis zur Oberkante mit dem zu prüfenden Pulver gefüllt. Durch vorsichtiges Hochheben wird die Öffnung so freigegeben, daß das Pulver ausfließen kann. Fließt das Pulver durch ein Gefäß aus, so wird das nächstkleinere Gefäß verwendet und die o. a. Prozedur wiederholt.

35 Auswertung:

40 [0094]

Note	Beurteilung
1	Pulver fließt frei aus Gefäß Nr. 1 aus
2	Pulver fließt frei aus Gefäß Nr. 2 aus
3	Pulver fließt frei aus Gefäß Nr. 3 aus
4	Pulver fließt frei aus Gefäß Nr. 4 aus
5	Pulver fließt frei aus Gefäß Nr. 5 aus
6	Pulver fließt nicht aus Gefäß Nr. 5 aus

55 Prüfung des Agglomeratanteiles eines 50 %igen Cholinchloridkonzentrates

Grundlagen

[0095] Bei dem Vermischen von sprühgetrockneter Fällungskieselsäure mit 75 %iger Cholinchloridlösung zwecks

Herstellung 50 %iger Konzentrate lassen sich unterschiedliche Verarbeitbarkeiten der Fällungskieselsäuren feststellen. In der Praxis wirkt sich vor allem ein nicht homogenisierbarer Agglomeratanteil störend aus. Dieser wird insbesondere durch mangelhafte Saugcharakteristik und hohe Fein- bzw. Feinstanteile der Fällungskieselsäure verursacht.

5 Prüfmittel

A. Prüfgeräte

[0096]

10 Küchenmaschine Fa. Braun Modell KM 321
Tropftrichter 250 ml
Sieb 0,5 mm
Präzisionswaage
15 Kurzzeitmesser

B. Prüfsubstanzen

[0097]

20 75 %ige Cholinchloridlösung
Sipernat D17 Standmuster
zu prüfende Fällungskieselsäure

25 Durchführung

[0098] 200 g der zu prüfenden Fällungskieselsäure werden in die Rührschüssel vorgelegt. Unter Rühren bei Stufe 2 werden innerhalb von 2 Minuten 400 g 75 %ige Cholinchloridlösung zugetropft. Nach Abschluß des Zutropfens wird 2 Minuten nachgerührt. Danach werden zur Verbesserung der Trennschärfe 6 g Sipernat D17 zugegeben und 0,5 Minuten nachgerührt. Die erhaltene Mischung wird über ein 0,5 mm Sieb gegeben und durch Schütteln das Pulver von den Agglomeraten abgetrennt. Der Siebrückstand an Agglomeraten wird ausgewogen.

Auswertung

35 [0099]

$$\text{Agglomeratanteil [\%]} = \frac{\text{Rückstand [g]} \times 100 [\%]}{600 [\text{g}]}$$

40 Prüfung der Fließverbesserung eines 50 %igen Cholinchloridkonzentrates

Grundlagen

45 [0100] Ein 50 %iges Cholinchloridkonzentrat auf Fällungskieselsäure soll mit einem möglichst geringen Zusatz an Sipernat D17 die bestmögliche Fließfähigkeit haben. Diese ist dann erreicht, wenn sich durch weiteren Zusatz an Sipernat D17 keine Verbesserung in der Benotung der Glasauslaufgefäße sowie der Schüttkegelhöhe erreichen läßt.

Prüfmittel

50 A. Prüfgeräte

[0101]

55 Analysenwaage
Präzisionswaage
Turbula-Mischer

B. Prüfsubstanzen

[0102]

5 50 %ige Cholinchloridmischung auf zu prüfender Fällungskieselsäure Sipernat D17

Durchführung

[0103] Zu dem 50 %igen Cholinchloridkonzentrat werden 0,1 g Sipernat D17 zugewogen und im Turbula-Mischer 2 Minuten bei mittlerer Geschwindigkeit vermischt. Von dieser Mischung wird die Fließfähigkeit mittels Schüttkegelhöhe und Glasauslaufgefäß bestimmt. Der Zusatz von jeweils 0,1 g Sipernat D 17 erfolgt solange, bis die Fließnote 1 erreicht ist. Ist die Fließnote 1 nicht erreicht, werden weiterhin jeweils 0,1 g Sipernat D17 zugegeben und die Prüfungen wiederholt.

15 Auswertung

[0104] Schüttkegelhöhe in mm bei x g Zusatz an Sipernat D17. Glasauslaufgefäß in Fließnote bei x g Zusatz an Sipernat D17.

20 Prüfung der maximalen Cholinchloridaufnahme

Grundlagen

[0105] Die Bestimmung der maximalen Cholinchloridaufnahme soll das gesamte Saugpotential der Fällungskieselsäure erfassen.

Prüfmittel

A. Prüfgeräte

30 [0106]

250 ml Becherglas hohe Form

Spatel

35 Präzisionswaage

B. Prüfsubstanzen

[0107]

40 75 %ige Cholinchloridlösung
zu prüfende Fällungskieselsäure

Durchführung

[0108] 10 g der zu prüfenden Fällungskieselsäure werden in ein 250 ml Becherglas hohe Form eingewogen und tropfenweise unter Rühren mit dem Spatel 75 %ige Cholinchloridlösung zugegeben. Durch ständiges Beobachten der Mischung wird überprüft, wann die maximale Aufnahme erreicht ist. Bei genauer Betrachtung lassen sich weiße Fällungskieselsäureteilchen erkennen, die sich von wachsartigen (gesättigten) Teilchen deutlich abheben. Die maximale Cholinchloridaufnahme ist erreicht, wenn sich keine unbeladenen Teilchen mehr in der Mischung befinden und diese noch nicht wachsartig/schmierend ist.

Auswertung

55 [0109]

$$\text{Max. Cholinchlorid-Aufnahme in g/100 g} = \frac{(a-10) \times 100}{10}$$

a = Gesamtgewicht

[0110] Diese anwendungstechnische Untersuchung zeigt, daß die erfundungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate eine ausgezeichnete Kornstabilität und damit einhergehend eine sehr geringe Neigung zur Staubbildung aufweisen.

5 [0111] Besonders staubarm und damit kornstabil sind die mittels der FSD-Technologie hergestellten Fällungskiesel-säuregranulate.

[0112] Die erfundungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulate sind als Träger für Cholinchlorid und Vitamin E sehr gut geeignet.

10 [0113] Zu Vergleichszwecken wird ein bekanntes Fällungskieselsäuregranulat gemäß EP-B 0 018 866 (Zeosil 1165 MP) mit denselben Methoden untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10, 11 und 12 aufgeführt.

Tabelle 10

	Zeosil 1165 MP UB 14624, Muster 858 Rhone Poulenc	Zeosil 1165 MP UB 14502, Muster 775 Rhone Poulenc	
Rohware			
15	Stampfdichte, g/l	299	307
20	Schüttkegelhöhe, mm	15	16
	Glasauslaufgefäß, Note	1	1
Rohware ohne Belastung, 45 g Messung auf 30 g berechnet			
25	Maximum, %	23,3	26,8
	Staubzahl, %	32,4	37,2
	Wert bei, %		
30	10 Sek.	14,0	17,1
	30 Sek.	9,1	10,4
	1 Min.	5,6	8,1
	5 Min.	1,6	2,2
35	Absinkzeit bis 5 %, Sek.	62	173
	Absinkzeit bis 2 %, Sek.	260	> 300

40

45

50

55

Tabelle 11

5	Zeosil 1165 MP UB 14624, Muster 858 Rhone Poulenc	Zeosil 1165 MP UB 14502, Muster 775 Rhone Poulenc	
50 %iges Vitamin E-Konzentrat			
10	Sauggeschwindigkeit	3	3
15	Staubverhalten	2	2
20	Stampfdichte, g/l	577	553
25	Schüttkegelhöhe, mm	13	12
30	Glasauslaufgefäß, Note	1	2
50 %iges Vitamin E-Konzentrat ohne Belastung			
35	Maximum, %	4,3	3,4
40	Staubzahl, %	5,9	4,7
45	Wert bei, %		
50	10 Sek.	2,3	1,8
55	30 Sek.	1,6	1,3
60	1 Min.	0,9	0,6
65	5 Min.	0,2	0,3
70	Absinkzeit bis 5 %, Sek.	0	0
75	Absinkzeit bis 2%, Sek.	17	7

Tabelle 12

35	Zeosil 1165 MP UB 14624, Muster 858 Rhone Poulenc	Zeosil 1165 MP UB 14502, Muster 775 Rhone Poulenc	
50 %iges Cholinchlorid			
40	Stampfdichte, g/l	zu feucht	zu feucht
45	Schüttkegelhöhe, mm	> 50	> 50
50	Glasauslaufgefäß, Note	6	6
55	Zugabe Sipernat D17, %	0,1/0,2/0,3/0,4/0,5/0,6	0,1/0,2/0,4/0,5
60	Schüttkegelhöhe, mm	>50/>50/>50/14*/13*/13*	>50/>50/22/11
65	Glasauslaufgefäß, Note	6/6/6*/2*/2*/1*	6/6/4**/1
70	maximale Cholinchloridaufnahme, g/100 g	195	180
75	Agglomeratanteil, %	zu feucht	zu feucht

[0114] Das bekannte Fällungskieselsäuregranulat Zeosil 1165 MP gemäß EP-B 0 018 866 weist die in der Tabelle 13 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

Tabelle 13

		Zeosil 1165 MP Rhône Poulenc UB14624	Zeosil 1165 MP Rhône Poulenc UB14502 11/95	
5	Spezifische Oberfläche (Ströhlein)	m ² /g	157	156
10	Stampfdichte (DIN ISO 787/11)	g/l	299	307
15	Trocknungsverlust, 2 h/105 °C (DIN ISO 787/11)	%	6,6	6,9
20	Glühverlust (ISO 3262/11)	%	4,3	4,0
25	pH-Wert, 5 % (DIN ISO 787/9)		6,8	7,6
30	Leitfähigkeit, 20 °C	µS/cm	685	660
35	DBP-Aufnahme (Originalmaterial)	g/100 g	199	198
40	DBP-Aufnahme (wasserfrei Korrekturtabelle)	g/100 g	234	234
45	Teilchengröße, Cilas HR 850, d50%-Wert 0'US	µm	223	207
50	Teilchengröße, Cilas HR 850, d 5%-Wert 0'US	µm	474	452
55	Teilchengröße, Cilas HR 850, d95%-Wert 0'US	µm	20	14
60	Trübung	NTU	8	9
65	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 45 µm	%	96	93
70	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 63 µm	%	93	91
75	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 90 µm	%	92	90
80	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 125 µm	%	85	81
85	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 150 µm	%	81	78
90	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 180 µm	%	69	68
95	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 250 µm	%	47	47
100	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 315 µm	%	23	24
105	Siebrückstand, Alpine (E=10 g) > 500 µm	%	0,4	0,5
110	Siebrückstand, Mocker (E=10 g) > 63 µm	%	< 0,01	0,1
115	Chlorid, gesamt	ppm	148 ± 1	165

[0115] Die Untersuchungen ergeben, daß die Beladung des bekannten Fällungskieselsäuregranulates mit Cholinchlorid nicht möglich ist. Es wird kein fließfähiges Produkt erhalten. Weiterhin ist der Staubgehalt des bekannten Fällungskieselsäuregranulates um ein Vielfaches höher als der des erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuregranulates.

45 Patentansprüche

1. Fällungskieselsäuregranulate, gekennzeichnet durch die folgenden Staubkennzahlen:

50 Staubmaximum ≤ 5,0 Gew.-%
 Staubzahl ≤ 10,0 Gew.-%
 Absinkzahl bis 5 % ≤ 5 sek.
 Absinkzahl bis 2 % ≤ 50 sek.

55 2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fällungskieselsäuresuspension auf einen pH-Wert von 2 bis 3,9 einstellt und sprühtrocknet.

60 3. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung mittels einer Einstoff-Düse in einem Düsenturm durchgeführt wird.

EP 0 937 755 A1

4. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuregranulate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung mittels der FSD-Technologie durchgeführt wird.
5. Verwendung der Fällungskieselsäuregranulate gemäß Anspruch 1 zur Adsorption von flüssigen Wirkstoffen, insbesondere Vitaminen.
6. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 3 zur Adsorption von Cholinchloridlösung.

10

15

20

25

30

35

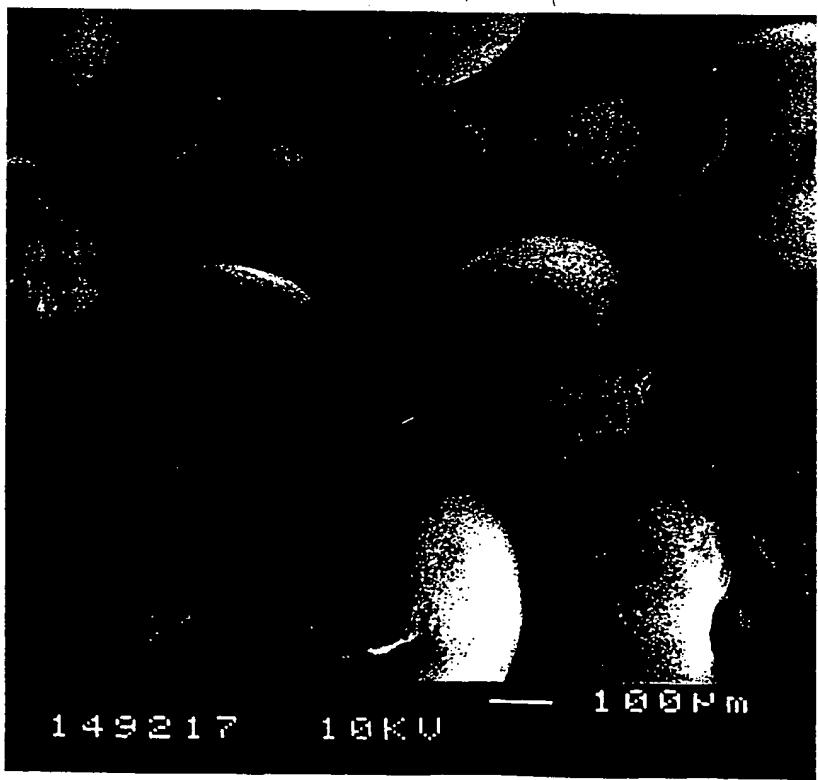
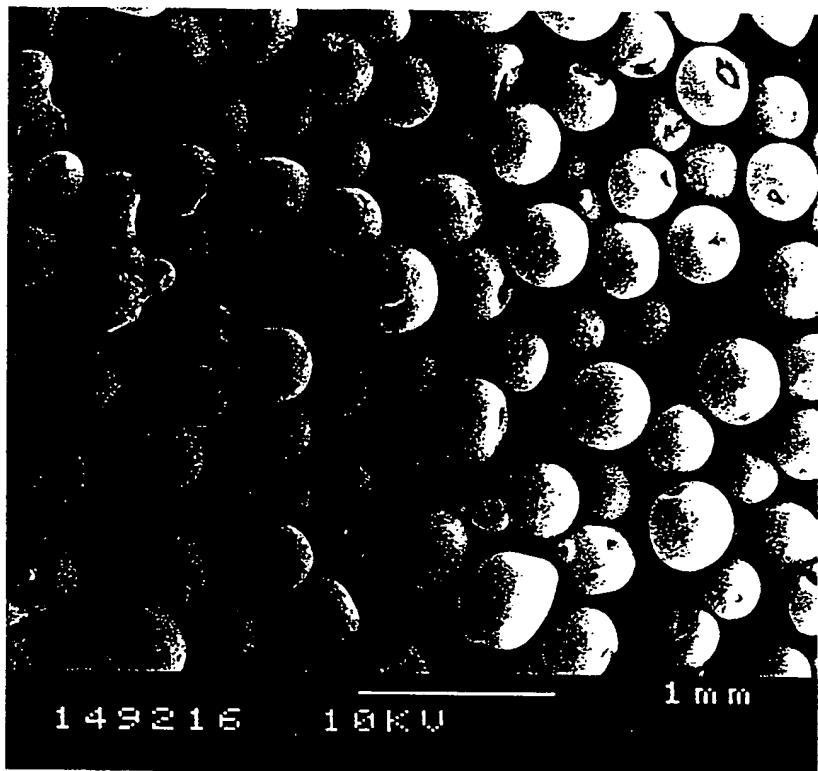
40

45

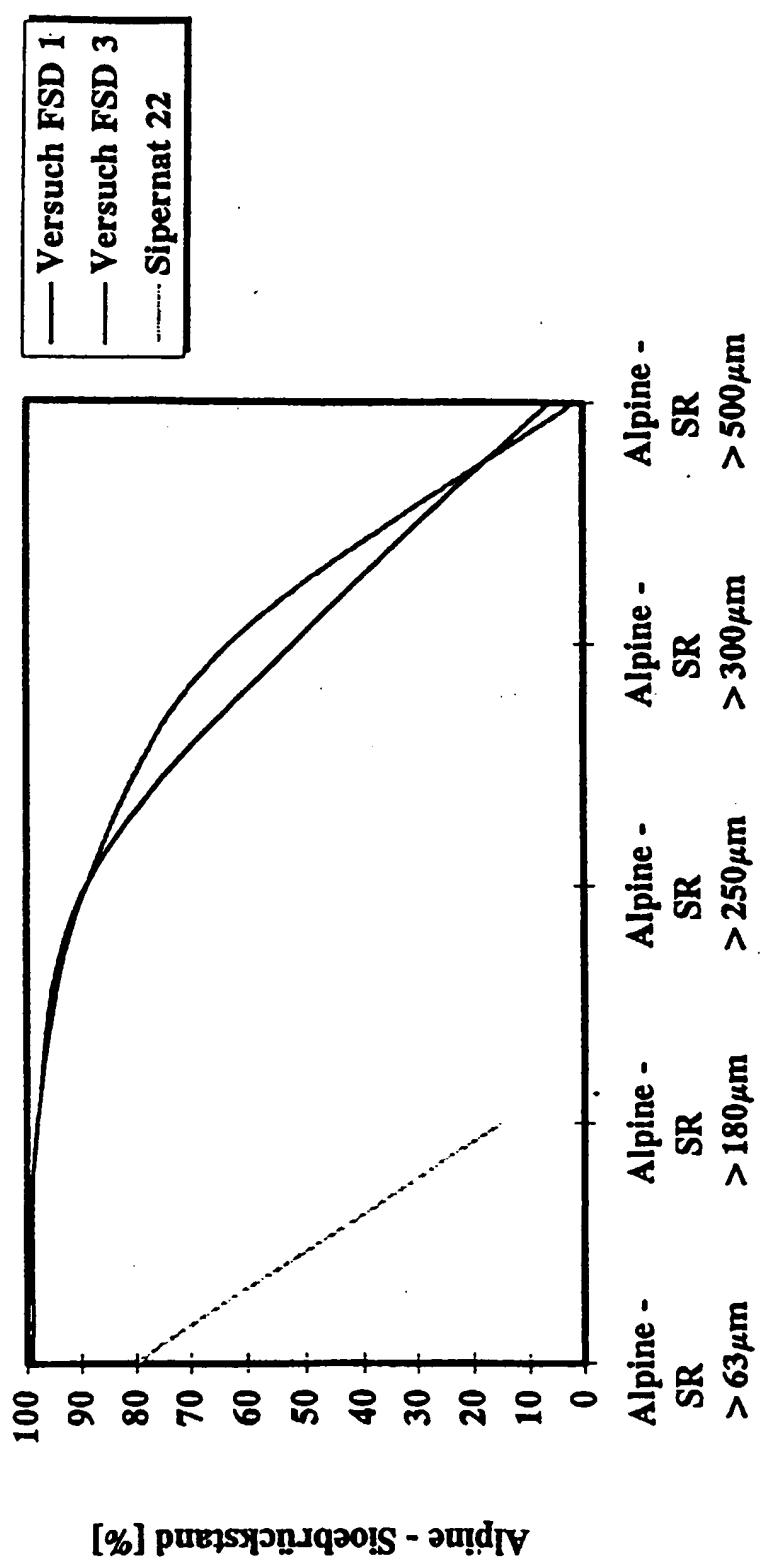
50

55

Figur 1

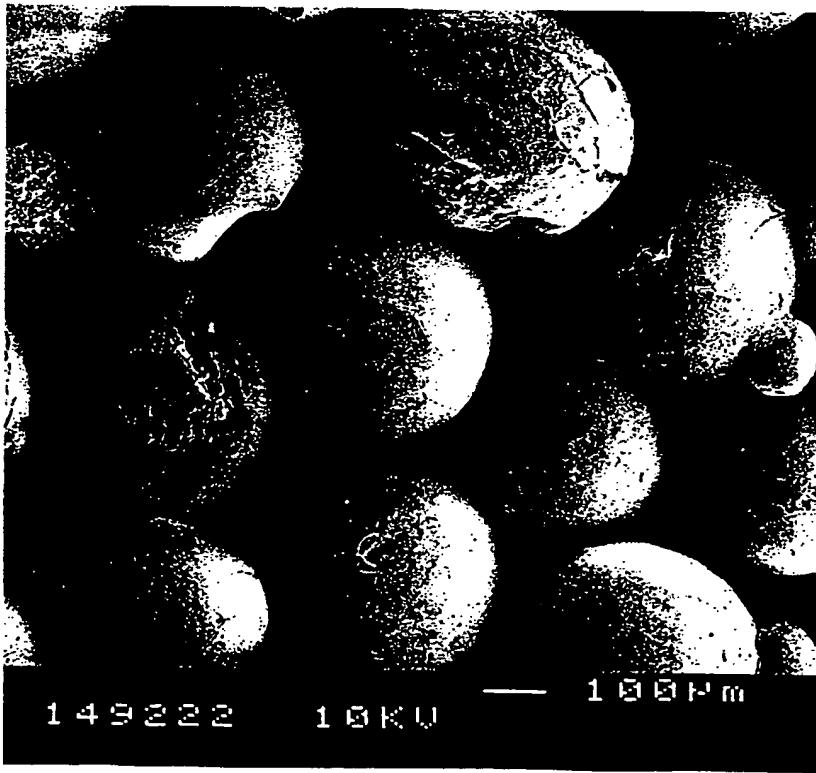
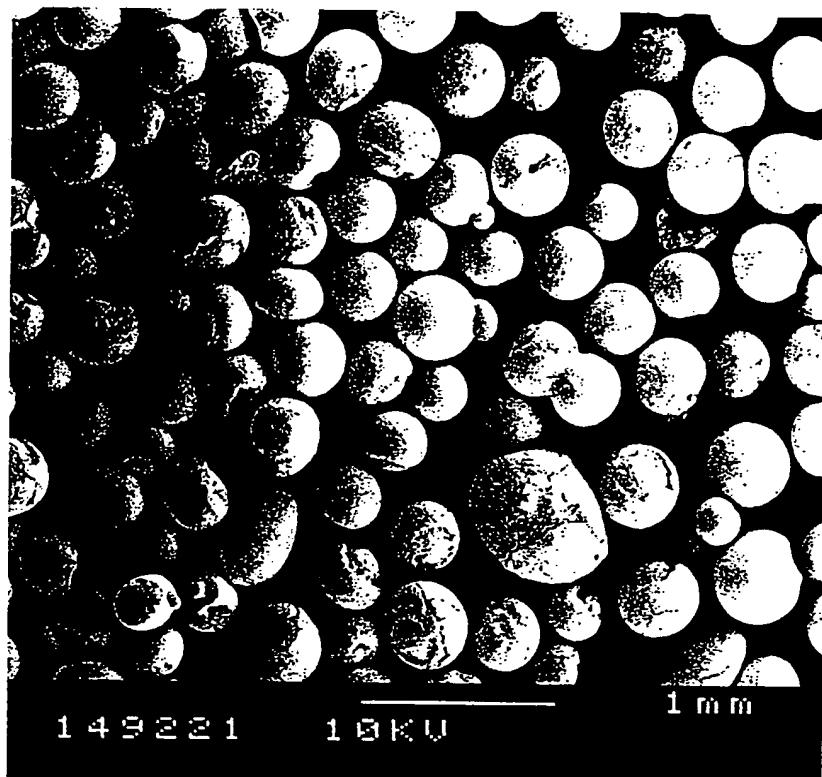


Kornverteilungsfunktionen der FSD - Versuchsprodukte
im Vergleich zu Sipernat 22

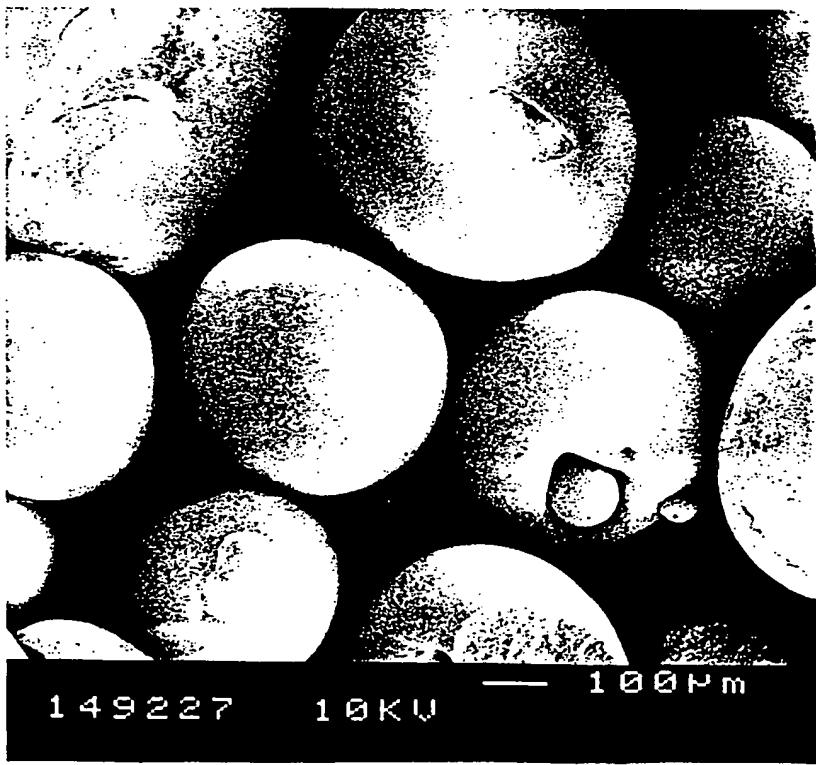
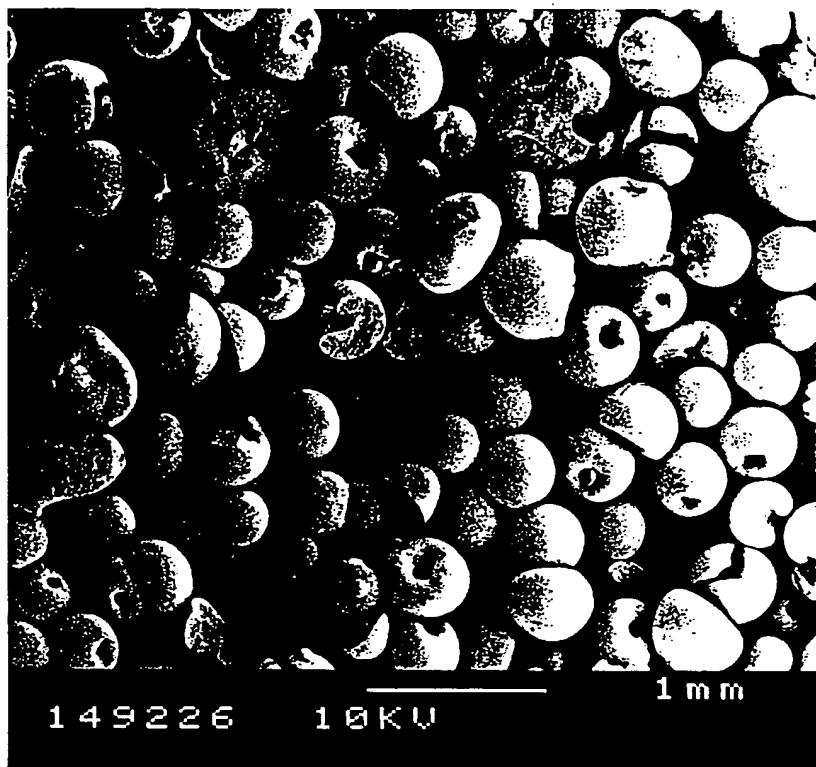


Figur 2

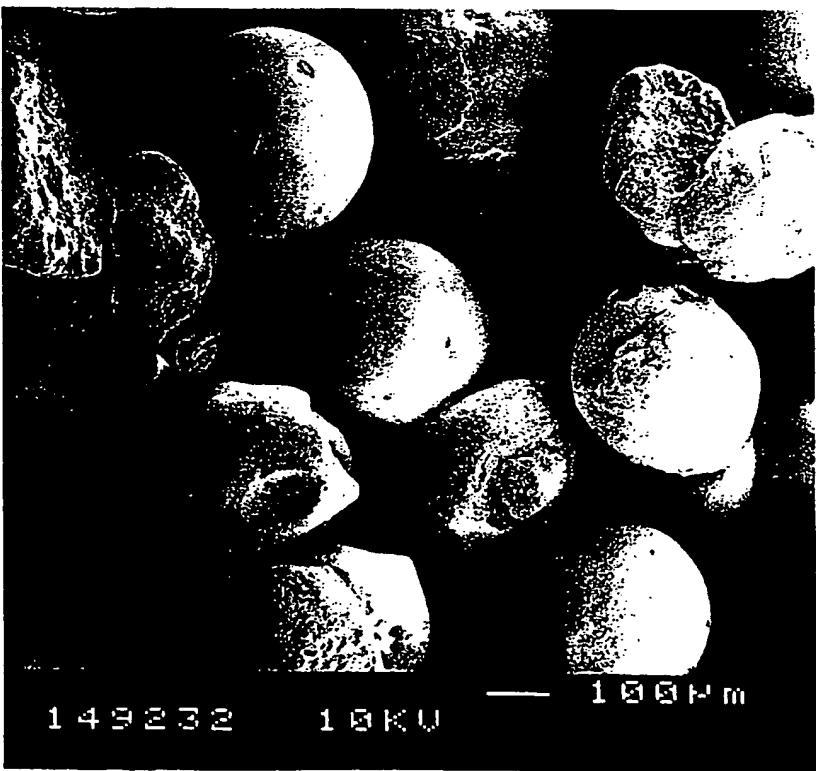
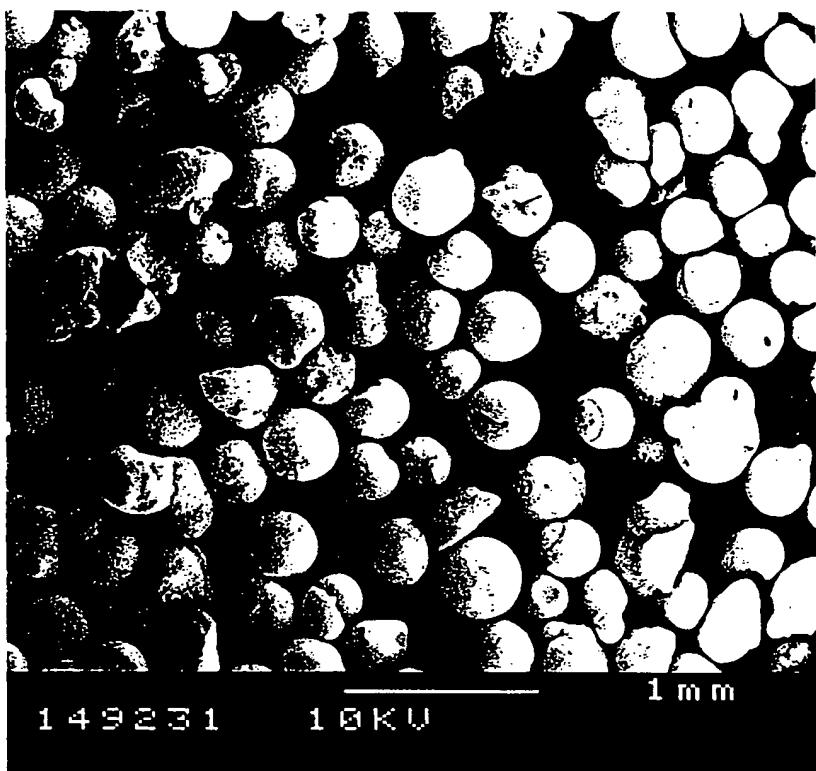
Figur 3



Figur 4



Figur 5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 3462

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
A	EP 0 396 450 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7. November 1990 * Anspruch 15 * * Seite 2, Zeile 36 – Zeile 47 * * Seite 4, Zeile 29 – Zeile 52 * —	1-4	C09C1/30 C01B33/193 A61K9/14 A61K31/14		
A	EP 0 345 109 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. Dezember 1989 * Ansprüche 1-11 * * Seite 2, Zeile 56 – Seite 3, Zeile 24 * * Beispiele 1-4 * —	1-3,5,6			
A	US 4 617 294 A (KRIVAK THOMAS G ET AL) 14. Oktober 1986 * das ganze Dokument * —	1,5,6			
A	EP 0 407 262 A (RHONE POULENC CHIMIE) 9. Januar 1991 * Ansprüche 1,9 * * Seite 2, Zeile 1 – Zeile 13 * * Seite 3, Zeile 11 – Seite 4, Zeile 11 * —	1-3,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
A	WO 96 32949 A (PPG INDUSTRIES INC) 24. Oktober 1996 * Ansprüche 1,7,12-16 * * Seite 1, Zeile 5 – Zeile 8 * * Seite 5, Zeile 4 – Seite 6, Zeile 24 * —	1-6	C09C C01B		
A	FR 2 111 148 A (AKZO NV) 2. Juni 1972 * Ansprüche 1-3,5 * —	1,2			
A D	FR 2 286 793 A (DEGUSSA) 30. April 1976 & DE 24 47 613 A —				
A D	EP 0 078 909 A (DEGUSSA) 18. Mai 1983 & DE 31 44 299 A —				
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	27. Mai 1999	Rigondaud, B			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtchriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur				
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 3462

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0396450	A	07-11-1990		FR 2646673 A AT 97108 T AU 632806 B AU 5458390 A CA 2015795 A CN 1046917 A,B DE 69004482 D DE 69004482 T DK 396450 T ES 2048452 T FI 93823 B IE 63628 B JP 1932422 C JP 2302312 A JP 6060011 B KR 9515028 B PH 26912 A PT 93937 A,B TR 24228 A		09-11-1990 15-11-1993 14-01-1993 08-11-1990 02-11-1990 14-11-1990 16-12-1993 11-05-1994 20-12-1993 16-03-1994 28-02-1995 17-05-1995 26-05-1995 14-12-1990 10-08-1994 21-12-1995 03-12-1992 08-01-1991 01-07-1991
EP 0345109	A	06-12-1989		FR 2631620 A AT 94511 T AU 3496789 A CN 1042132 A,B CN 1086740 A,B DE 68909113 D DE 68909113 T DK 240589 A ES 2058568 T FI 892410 A JP 1801239 C JP 2044023 A JP 5005768 B KR 9409929 B SU 1836290 A TR 23943 A US 5635214 A YU 101589 A		24-11-1989 15-10-1993 23-11-1989 16-05-1990 18-05-1994 21-10-1993 17-03-1994 20-11-1989 01-11-1994 20-11-1989 12-11-1993 14-02-1990 25-01-1993 19-10-1994 23-08-1993 01-01-1991 03-06-1997 28-02-1991
US 4617294	A	14-10-1986		US 4717561 A		05-01-1988
EP 0407262	A	09-01-1991		FR 2649089 A AT 106065 T AU 633595 B AU 5806590 A CA 2020131 A		04-01-1991 15-06-1994 04-02-1993 03-01-1991 04-01-1991

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 3462

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

27-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0407262 A		CN 1048530 A, B DE 69009110 D DE 69009110 T DK 407262 T ES 2057468 T FI 93824 B JP 1927991 C JP 3045511 A JP 6049571 B NO 302165 B US 5342598 A	16-01-1991 30-06-1994 01-09-1994 04-07-1994 16-10-1994 28-02-1995 12-05-1995 27-02-1991 29-06-1994 02-02-1998 30-08-1994
WO 9632949 A	24-10-1996	AU 5554496 A	07-11-1996
FR 2111148 A	02-06-1972	NL 7014811 A DE 2150346 A GB 1365516 A	11-04-1972 13-04-1972 04-09-1974
FR 2286793 A	30-04-1976	DE 2447613 A BE 834209 A CA 1061056 A GB 1511720 A JP 1176175 C JP 51063396 A JP 58009765 B NL 7511660 A	08-04-1976 05-04-1976 28-08-1979 24-05-1978 14-11-1983 01-06-1976 22-02-1983 07-04-1976
EP 0078909 A	18-05-1983	DE 3144299 A AR 230249 A AT 19385 T BR 8206437 A CA 1194272 A DK 493882 A FI 823558 A, B, FI 850886 A, B, FI 850887 A, B, JP 1357578 C JP 58088117 A JP 61026492 B JP 1781081 C JP 2046521 B JP 60221315 A JP 1409252 C JP 60155524 A JP 62012171 B US 4495167 A	19-05-1983 01-03-1984 15-05-1986 06-09-1983 01-10-1985 08-05-1983 08-05-1983 05-03-1985 05-03-1985 13-01-1987 26-05-1983 20-06-1986 13-08-1993 16-10-1990 06-11-1985 24-11-1987 15-08-1985 17-03-1987 22-01-1985

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 3462

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0078909 A	ZA	8208158 A	28-09-1983

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82